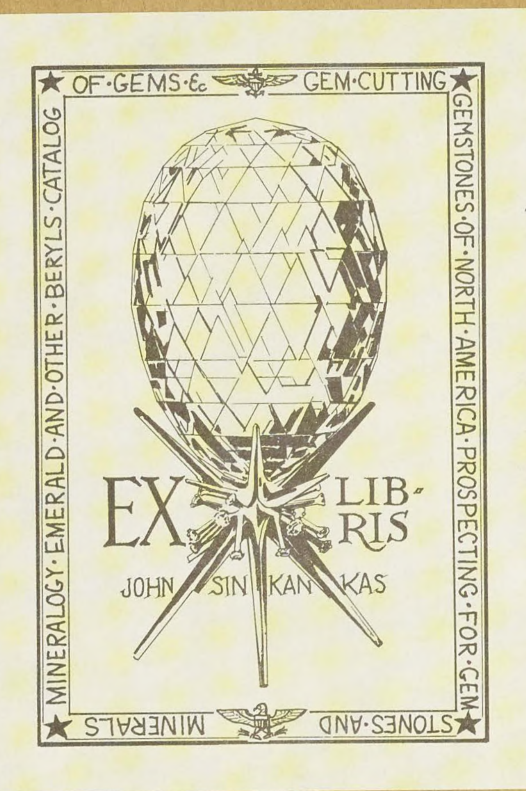
SILICAS
Colloidal
investig. of
"
RINNE


OF·GEMS·&c
GEM·CUTTING
GEMSTONES·OF·NORTH·AMERICA·PROSPECTING·FOR·GEM
STONES·AND
MINERALS
MINERALOGY·EMERALD·AND·OTHER·BERYLS·CATALOG
EX LIBRIS
JOHN SIN KAN KAS

Überreicht vom Verfasser.

SEPARAT-ABDRUCK
AUS DEM NEUEN JAHRBUCH FÜR MINERALOGIE,
o o o GEOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE o o o
BEILAGE-BAND XXXIX (FESTBAND BAUER) SEITE 388—414

Beitrag zur optischen Kenntnis der kolloidalen Kieselsäure.

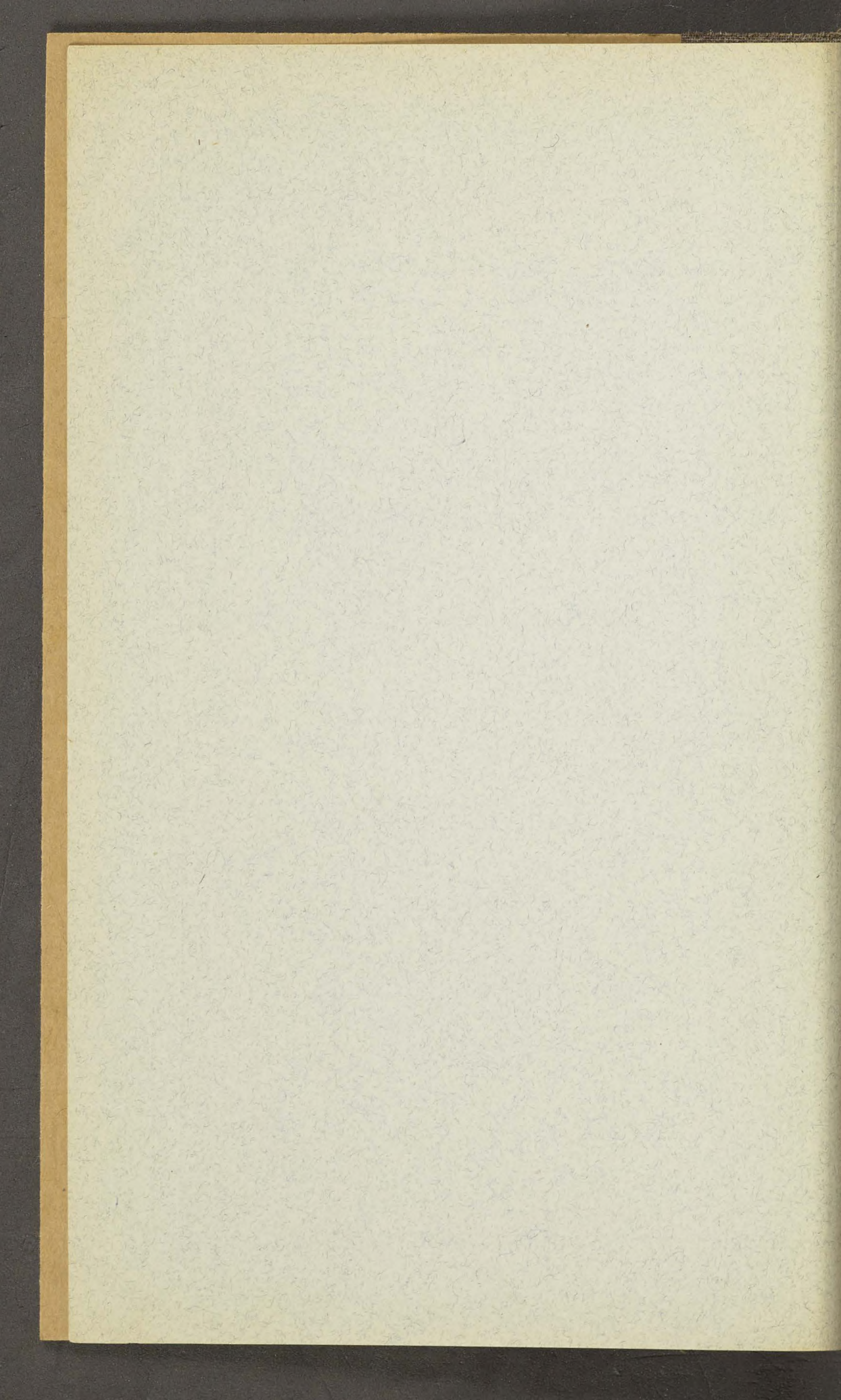
Von

F. Rinne in Leipzig.

Mit 12 Textfiguren.



Stuttgart 1914
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung,
Nägele & Dr. Sproesser



SEPARAT-ABDRUCK
aus dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc.
Beil.-Bd. XXXIX (Festband Bauer).

Beitrag zur optischen Kenntnis der kolloidalen Kieselsäure.

Von

F. Rinne in Leipzig.

Mit 12 Textfiguren.

Die Hydrogele der Kieselsäure gehören einer Reihe an, die sich kontinuierlich vom Anfangsgliede SiO_2 bis zum anderen Ende, dem H_2O, spannt. Das anhydrische Extrem liegt im Kieselglas (sogen. Quarzglas) vor; als mehr und mehr gewässerte Glieder schließen sich die Opale an; die Kieselgallerten leiten zum Wasser über. Daß Kieselglas hyalin, d. h. ein Erzeugnis des Schmelzflusses ist, die Opale wohl aus Thermen sich gebildet haben und die künstlichen Gallerten auch bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen sind, tut der Einheitlichkeit der Reihe in physikalisch-chemischem Sinne keinen Abbruch. Feurig-flüssige und wässerige Entstehung bekunden auch hier nur graduelle Verschiedenheit.

Als Sekundärstoffe neben den kennzeichnenden Bestandteilen SiO_2 und H_2O findet man bei den Opalen bekanntermaßen oft mancherlei Beimengungen; sie heben sich z. T. schon durch die Färbung der SiO_2, xH_2O-Substanz heraus. Ein Analogon hat man bei den Schmelzfluß-

erstarrungen in den mehr und minder wasserhaltigen vulkanischen Gläsern. Sie sind im physikalisch-chemischen Sinne den unreinen Opalen an die Seite zu stellen, zumal wenn ihr Kieselsäuregehalt, wie bei den liparitischen Arten, ein sehr hoher ist.

In dem Sinne bietet sich also eine Reihe verwandter Stoffe künstlicher und natürlicher Entstehung dar, deren wechselseitige Beziehungen in optischer Hinsicht zu erforschen das Ziel der nachstehend geschilderten Untersuchung war. Angeschlossen ist eine Betrachtung über ein Gel der Kieselsäure, welches man durch chemischen Abbau aus dunklen Glimmern, also aus komplizierten Silikaten erhält, wenn alle basischen Bestandteile aus ihnen durch Säuren entfernt werden. Es liegt dann eine Pseudomorphose nach dem Ausgangsmaterial vor mit der chemischen Zusammensetzung $Si\,O_2, xH_2\,O$; sie kann durch Glühen in das Endglied $Si\,O_2$ verwandelt werden.

1. Die Opalreihe.

Bei dieser Untersuchung erfreute ich mich der eifrigen Hilfe meines Assistenten Dr. Otto Westphal, dem ich für die ausdauernde Betätigung bei den oft sehr langwierigen und mühevollen Beobachtungen sehr zu Dank verpflichtet bin.

a) Apparatur.

Um recht große Genauigkeit bei der Bestimmung der Brechungsexponenten zu erreichen, wurde als Spektrometer ein Goniometer Modell I von R. Fuess verwandt. Wie die Fig. 1 zeigt, ist es auf einem Grundbrett 1 mit den übrigen Apparatenteilen (Schiene 2 mit Bogenlampe [bezw. Nernstlampe] 3, Kondensorlinse 4, Monochromator 5, Auerlampe 8) montiert, und zwar so, daß es auf einem Untersatz 7 ruht,

dem eine kleine Drehbewegung gegeben werden kann, wenn ein Wechsel zwischen der Beleuchtung durch die Auerlampe und durch den Monochromator hindurch vorgenommen werden soll. Das Goniometer 6 besitzt zwei Ablesemikroskope mit verschiebbarem Doppelfaden und Trommel, deren Rand in Teilstriche mit der Bedeutung von je 2 Sekunden geteilt ist. Die Streuung der Messungen bei völlig einheitlichen

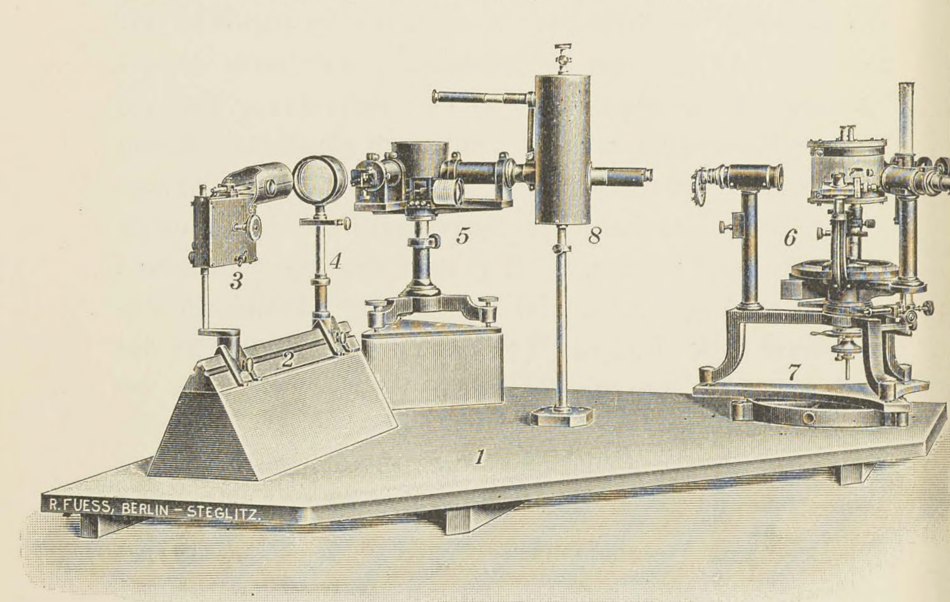


Fig. 1. Apparatur.

Bildern, wie sie die Herstellung der Prismen mittels Schleifapparat von E. Wülfing zu erzielen gestattet, und allen angeführten Messungen zugrunde liegen, betrug 4—5″ im reflektierten Lichte, bei der Beobachtung im durchfallenden Lichte 6″. Seien einige aufeinanderfolgende Ablesungen als Beispiele beliebig herausgegriffen. Messung des Prismenwinkels bei Opal von Ungarn: Ablesungen 52° 49′ 32″; 52° 49′ 30″; 52° 49′ 32″. Minimalablenkung bei einem Prisma aus demselben Opal von Ungarn:

Ablesungen für Rot . .	33° 12′ 52″;	33° 12′ 51″;	33° 12′ 50″
„ „ Gelb . .	33 25 23;	33 25 26;	33 25 22
„ „ Grün . .	33 44 51;	33 44 54;	33 44 53
„ „ Blau . .	33 54 5;	33 54 3;	33 54 3

Die Erhitzung der Präparate wurde in einem elektrischen Ofen ausgeführt, in dessen Mitte der Kristallträger des FUESS'schen Zentrier- und Justierapparates hineinragte. Entsprechend der Ofenhöhe von ca. 13 cm sind diese Träger etwa 6 cm lang; sie wurden aus den feuerfesten Aufhängestangen von Auerglühstrümpfen hergestellt. Die Befestigung der Präparate geschah durch sehr feinen geschlemmten feuchten Ton. Die Orientierung wurde zunächst mit der Hand vollzogen und nach einer Trocknungszeit von 2—3 Stunden mittels der Zentrier- und Justiervorrichtung bewirkt. Auf der rechtwinkeligen Umbiegung eines Fußes des Goniometers erhebt sich (in Fig. 1 rechts) eine feste Stange, an welcher durch Seitenarm der Erhitzungsofen befestigt wurde. Die Isolierung dieser Trägerstange geschah mittels Vulkanfiberring; er wirkte in ausgezeichnetster Weise. Zur weiteren Wärmeabhaltung vom Goniometer diente eine Asbestscheibe, die über den Teilkreis gelegt wurde. Sehr nützlich erwies sich die vertikale Verstellbarkeit des Ofens durch Zahnstange und Trieb am Trägerarme, ebenso die Verschiebungsmöglichkeit des Erhitzungsapparates zur Achse des Goniometers hin oder von ihr ab.

Der Heizraum war aus Marquardtmasse gefertigt und etwas tonnenförmig gestaltet. Zur elektrischen Widerstandserhitzung wurde eine Wickelung aus Platinfolie benutzt. Drei Öffnungen, davon zwei einander gegenüberliegend, die dritte zur benachbarten unter 40° gestellt, dienten am Apparat zur Beobachtung. Vorteilhaft erwies sich eine kleine seitliche Verstellbarkeit der dritten Öffnung durch einen Schieber. Auf die Weise konnten Variationen des Minimal-Ablenkungswinkels von 34° bis 46° bewältigt

werden. Als Füllmasse zwischen Heizrohr und dem aus Asbestplatten gefertigten Außenwänden des zylindrischen Ofens diente Asbestwolle. Deckel und Boden des Apparates bestanden aus Asbestplatten mit peripheren verschraubbaren Messingringen. Die untere Öffnung des Heizapparates, durch welche der Kristallträger in den Ofen hineinragt, war durch einen Schieber einengbar. Ein Thermoelement (Silber-Konstantan für Temperaturen von — 180 bis + 600°; Platin-Platinrhodium für höhere Wärmegrade) tauchte von oben in den Ofen ein. Die Lötstelle befand sich stets ganz nahe am Präparat; die Isolierung der Drähte geschah durch Tonröhrchen, die dem Pyrometer zugleich die nötige Standfestigkeit gaben, um es in ein Stativ bequem einklemmen zu können. Die Drähte führten in üblicher Weise zu einem Galvanometer mit Temperatur- und Millivoltskala. Die Heizung geschah mit 220 Voltstrom bei Sicherung von 6 Ampère. Zwei regulierbare Widerstände von je maximal 140 Ohm dienten zur Abstufung.

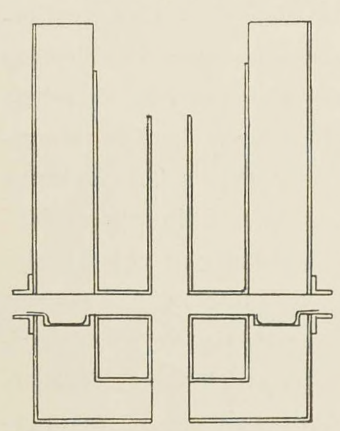


Fig. 2. Abkühlungsvorrichtung.

Die Abkühlungsvorrichtung Fig. 2 ist aus Neusilber gefertigt und besteht aus einem zentralen Rohr von 13 mm lichter Weite und 12,5 cm Höhe, ferner einem dies Rohr umgebenden, unten geschlossenen, oben offenen Gefäß von 5 cm Weite zur Aufnahme der abkühlenden Mittel (Eiswasser, Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure, flüssiger Luft). Umgeben ist dieses Abkühlungsgefäß von einem 3 cm starken Mantel und einem Boden aus Preßkork, der seinerseits nach außen durch eine Neusilberhülle abgeschlossen wurde. Zur Beobachtung dienten,

wie beim Erhitzungsapparat, drei Rohre, bei deren Konstruktion es sich von besonderem Vorteile erwies, daß sie nicht durch die ganze Wandung des Ofens metallisch hindurchgeführt wurden. Der vom zentralen Rohre auslaufende Teil endet vielmehr an der Korkschale; durch letztere setzen sich die Beobachtungsrohre lediglich als wandlose Bohrungen fort. Am metallenen Außenmantel wurde über den Rohröffnungen je eine Messinghülse angebracht, auf welcher ein kurzes Glasrohr drehbar paßte. Letzteres konnte nach außen durch eine aufgekittete Scheibe abgeschlossen werden. Die dadurch eventuell bewirkte Strahlenablenkung war durch passende Drehung des Glasrohres leicht auszugleichen. Um die Beobachtungsrohre und das Fenster vor Beschlagen und Eisbildung zu bewahren, wurde in eine untere Vertiefung der Rohre je ein Schiffchen mit Chlorcalcium eingeschoben. Bei Benutzung von flüssiger Luft empfiehlt es sich, den ganzen Ofen bis auf die Durchsicht in dicke Wattehülle einzupacken. Die Temperaturmessung bei den Kälteversuchen geschah durch Pentanthermometer bezw. mittels Thermoelement. Natürlich wurden diese Apparatenteile verschiedentlich geeicht, und zwar unter Benutzung des Siedepunktes flüssiger Luft, ferner der Verdampfungstemperatur fester Kohlensäure und mittels Eiswasser; bei höheren Wärmegraden dienten Paraffinöl mit eingetauchtem Normalthermometer sowie der Umschlag von Quarz zur Kontrolle.

Beide Apparate, der Erhitzungsapparat, welcher vom Universitätsmechaniker Donner ausgeführt war, wie die Kältevorrichtung, die der Mechaniker Langnaese anfertigte, wirkten in ausgezeichneter Weise. Mit ersterem kann man mit voller Sicherheit Temperaturen bis über 1000° ausnutzen; mit letzterem gelang es, Temperaturen bis — 170° dauernd zu bewahren.

b) Das Material.

Es wurden untersucht:

1. Kieselglas.
2. Hyalit von Waltsch in Böhmen.
3. Hyalit von Bonames bei Frankfurt a. M.
4. Edelopal von Ungarn.
5. Moldavit von Slavitz bei Trebitsch in Mähren.
6. Obsidian von Lipari.
7. Marekanit von der Marekanka bei Ochotzk.

Aus Kieselglas sowie aus den natürlichen vulkanischen Gläsern und aus dem Moldavit Prismen zu schleifen, die nicht nur völlig einwandfreie Reflexe an ihren beiden Flächen gaben, sondern auch im durchfallenden monochromatischen Lichte sehr scharfe Bilder des WEBSKY'schen Spaltes lieferten, machte keine sonderliche Mühe. Anders liegen die Verhältnisse beim Opal, von dem eine ganze Reihe von Varietäten außer den genannten herangezogen wurde. Trübungen und Spannungsdoppelbrechung erwiesen sich hier oft hinderlich. Solche Materialien mußten natürlich ausgeschaltet werden. So blieben denn die genannten Arten über, die ganz einwandfreie Präparate lieferten. Allerdings gelang das beim Hyalit von Waltsch auch nur in einem einzigen Falle bei vielen Versuchen. Dieses Prisma liegt den Angaben zugrunde. Beim Hyalit von Bonames bei Frankfurt erwies sich ein Prisma nur für Heliumgrün einwandfrei meßbar. Der Edelopal von Ungarn war hell, von ganz zarter Trübung, ohne Irisieren zu zeigen; Präparate aus seinem Material erwiesen sich immer als sehr gut brauchbar. Ein Feueropal von Mexiko wurde nur zum Vergleich für Heliumrot und -grün herangezogen.

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung der benutzten Materialien interessiert hier neben dem vorwaltenden $Si\,O_2$ zunächst ihr Gehalt an Wasser. Er ist natürlich

Null beim Kieselglas. Beim Hyalit von Waltsch ergab er sich zu 3,4 %, bei dem von Bonames zu 4,84 %. Der Edelopal von Ungarn lieferte 9,73 % H_2O. So lag also eine erwünschte Reihe mit steigendem Wassergehalt vor, die für eine Messung bei Zimmertemperatur noch ergänzt wurde durch den Feueropal von Mexiko mit 8,5 % H_2O.

Die natürlichen Gläser führen außer SiO_2 und eventuell H_2O noch mancherlei andere Stoffe in wechselnder Menge, bei den so gut wie anhydrischen Moldaviten beträgt der SiO_2-Gehalt, wie bekannt, 70—80 %. Eine Untersuchung des verwandten Stückes ergab 79,05 % SiO_2 und 0,14 Glühverlust. Es war im durchfallenden Lichte von hellgrünlicher Färbung. Der Obsidian von Lipari enthielt 73,03 % SiO_2 und lieferte 0,40 Glühverlust. Er erschien im Stück schwärzlich, wies aber in Splittern eine schöne Klarheit auf. Die Perlitkugeln des Marekanits, welcher 74,41 SiO_2 nnd 0,36 Glühverlust ergab, waren im durchfallenden Lichte hell. Alle benutzten Gläser erwiesen sich im Dünnschliff als sehr rein.

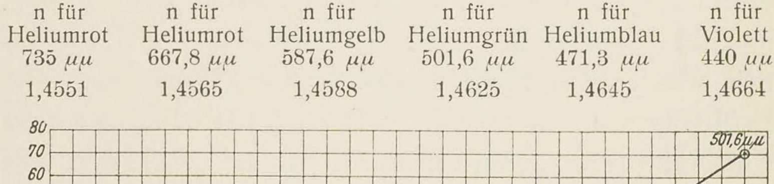
c) Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Der experimentelle Zweck der Studien war die Bestimmung der Brechungsexponenten bei den in Rede stehenden Stoffen in einem recht großen Temperaturintervall. Wegen Freisein von Wassergehalt konnten die Versuche beim Kieselglas bis auf sehr hohe Temperaturen fortgesetzt werden, da eine stoffliche Veränderung bei ihm auch dann nicht eintritt; es wurde von — 160° bis + 1000° untersucht. Der Moldavit, Obsidian und Marekanit wurden von — 170 bis + 600° beobachtet. Das optische Verhalten der Hyalite konnte bis 240° festgestellt werden. Der Edelopal von Ungarn gestattete Messungen bis + 58°. Bei den erwähnten Temperaturen bereitete die Wasserabgabe der Opale den Untersuchungen ein Ende.

a) Ergebnisse beim Kieselglas.

Temperatur	n für Heliumrot 667,8 μμ	n für Heliumgelb 587,6 μμ	n für Heliumgrün 501,6 μμ	n für Heliumblau 471,3 μμ
— 160°	1,4549	1,4571	1,4607	1,4625
— 64	1,4557	1,4580	1,4618	1,4635
18	1,4565	1,4588	1,4625	1,4645
130	1,4576	1,4601	1,4639	1,4657
235	1,4589	1,4614	1,4652	1,4673
365	1,4606	1,4631	1,4670	1,4690
475	1,4623	1,4647	1,4687	1,4706
590	1,4638	1,4662	1,4702	1,4721
1000	1,4705	1,4728	1,4771	—[1]

Für Zimmertemperatur 18° wurde die Reihe der Beobachtung noch weiter ausgedehnt. Für diese Wärmegrade gelten danach folgende Zahlen.



n für Heliumrot 735 μμ	n für Heliumrot 667,8 μμ	n für Heliumgelb 587,6 μμ	n für Heliumgrün 501,6 μμ	n für Heliumblau 471,3 μμ	n für Violett 440 μμ
1,4551	1,4565	1,4588	1,4625	1,4645	1,4664

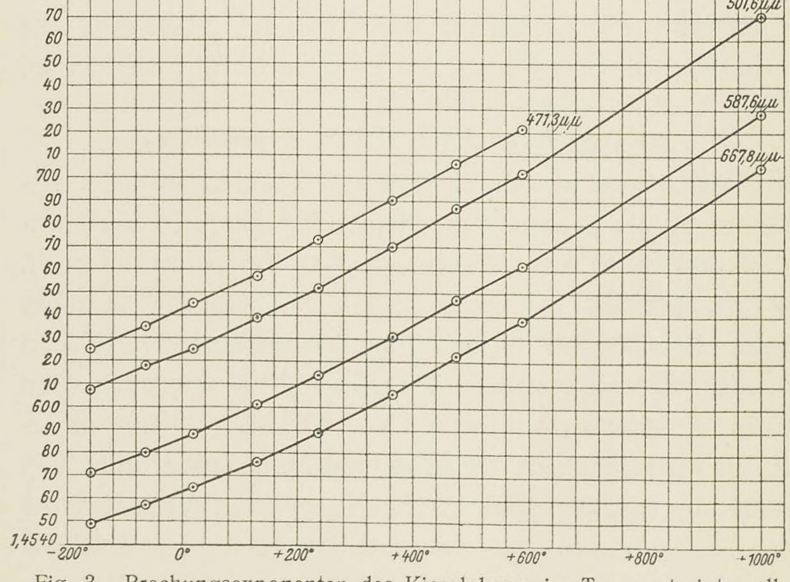


Fig. 3. Brechungsexponenten des Kieselglases im Temperaturintervall — 160° bis 1000°.

[1] Im blauen Lichte war das durchfallende Bild zufolge der starken Glut des Präparats nicht hell genug für eine präzise Messung.

In Kurvenform stellen sich diese Ergebnisse dar, wie Fig. 3 es zeigt.

b) Ergebnisse beim Hyalit von Waltsch.

Das vollkommen fehlerfreie Prisma, das aus vielen ausgewählt wurde, lieferte Daten von 20—245°, bei welcher

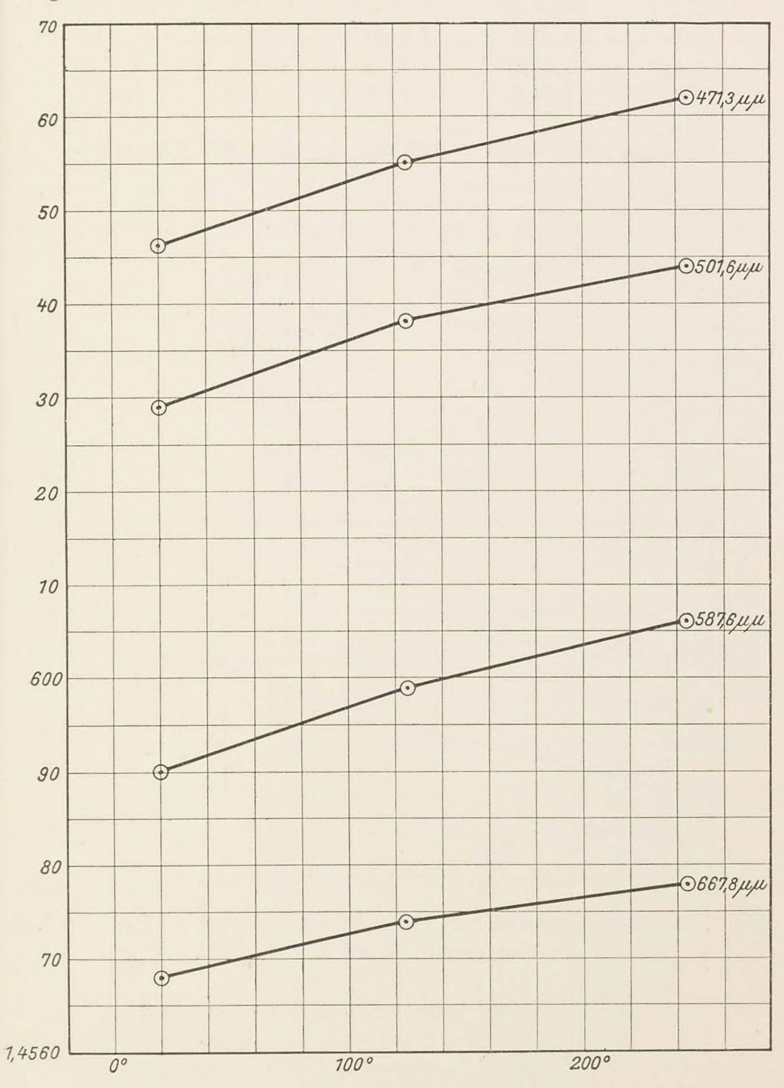


Fig. 4. Brechungsexponenten des Hyalits von Waltsch in Böhmen im Temperaturintervall 20° bis 245°.

Temperatur es sich durch Wasserabgabe schon etwas trübte. Für die Kältemessungen ein neues, taugliches Präparat zu gewinnen, gelang trotz vieler Bemühungen nicht.

Temperatur	n für Heliumrot 667,8 $\mu\mu$	n für Heliumgelb 587,6 $\mu\mu$	n für Heliumgrün 501,6 $\mu\mu$	n für Heliumblau 471,3 $\mu\mu$
20°	1,4568	1,4590	1,4629	1,4646
125	1,4574	1,4599	1,4638	1,4655
245	1,4578	1,4606	1,4644	1,4662

c) Ergebnisse beim Hyalit von Bonames bei Frankfurt.

Der Bonames-Hyalit erwies sich nur für Heliumgrün in erforderlich genauer Weise bis 225° meßbar. Bei 300° wurde das Material bereits trübe.

Temperatur	n für Heliumgrün 501,6 $\mu\mu$
20°	1,4600
125	1,4606
225	1,4614
300	1,4617

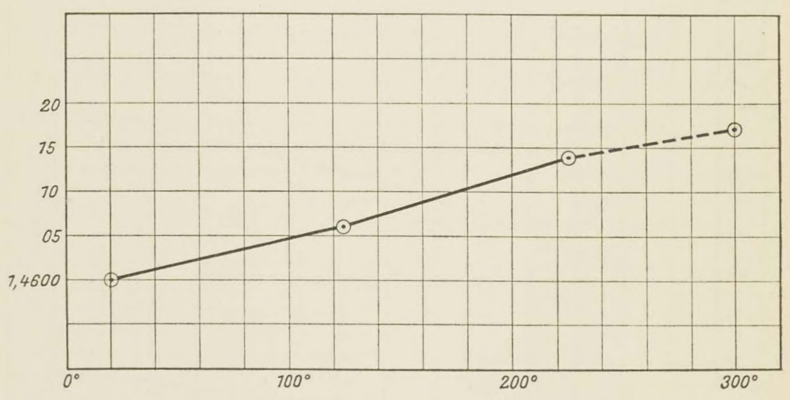


Fig. 5. Brechungsexponenten beim Hyalit von Bonames bei Frankfurt a. M. im Temperaturintervall 20° bis 300°.

d) Ergebnisse beim Feueropal von Mexiko.

Temperatur	n für Heliumrot 667,8 $\mu\mu$	n für Heliumgelb 587,6 $\mu\mu$
18°	1,4491	1,4514

e) **Ergebnisse beim Edelopal von Ungarn.**

Zur Kontrolle wurden zwei Beobachtungsreihen an verschiedenem Material angestellt, das zwar vom nämlichen Stück stammte, dessen Wassergehalt aber wohl ein wenig verschieden gewesen ist.

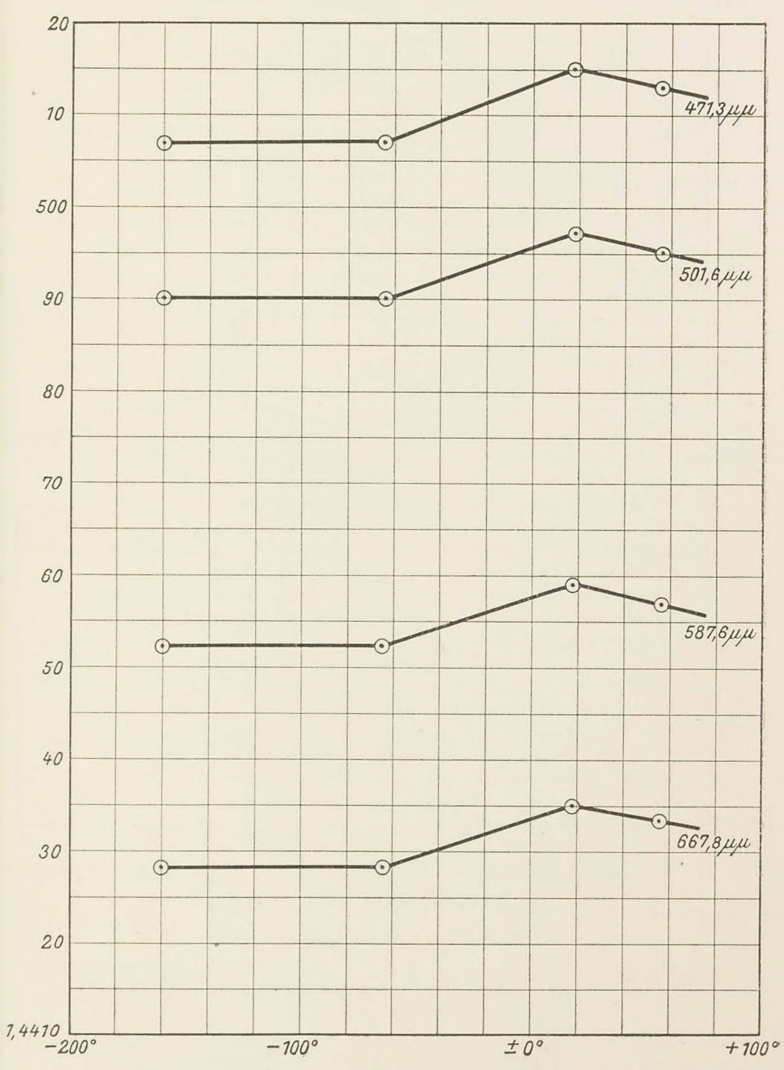


Fig. 6. Brechungsexponenten bei Edelopal von Ungarn im Temperaturintervall — 160° bis 55°.

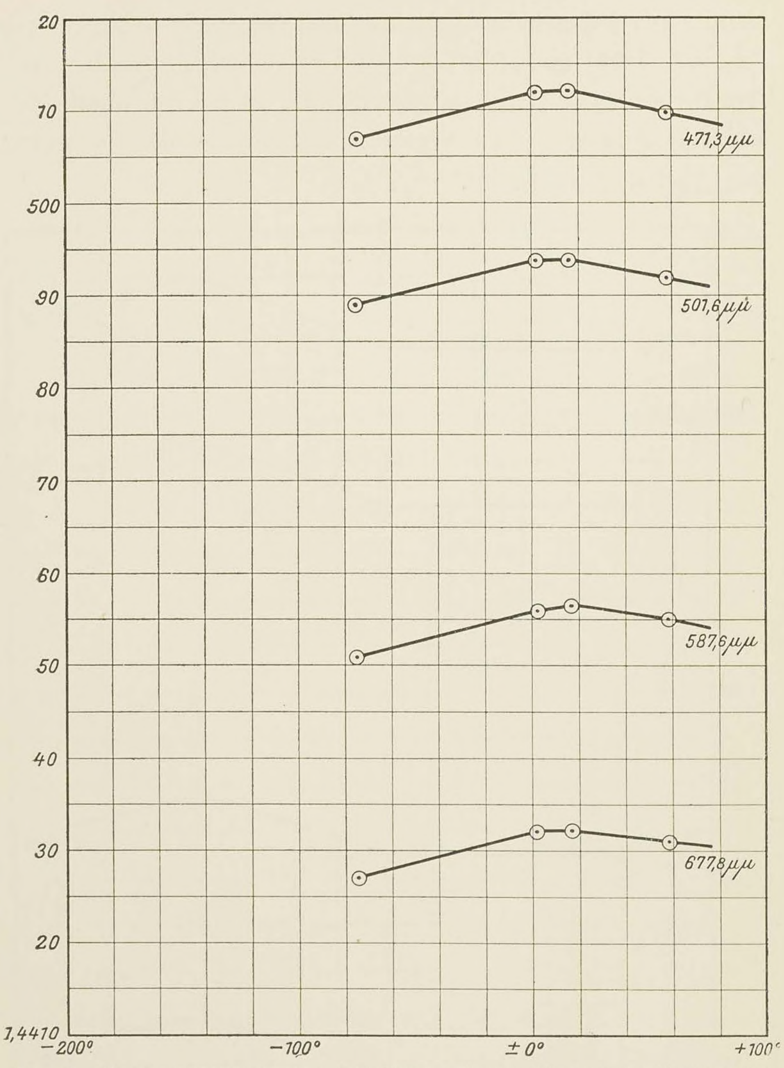


Fig. 7. Brechungsexponenten bei Edelopal von Ungarn im Temperaturintervall — 74° bis 58°.

Erste Beobachtungsreihe.

Temperatur	n für Heliumrot 667,8 μμ	n für Heliumgelb 587,6 μμ	n für Heliumgrün 501,6 μμ	n für Heliumblau 471,3 μμ
— 160°	1,4428	1,4452	1,4490	1,4507
— 64	1,4428	1,4452	1,4490	1,4507
18	1,4435	1,4459	1,4497	1,4515
55	1,4433	1,4457	1,4495	1,4513

Zweite Beobachtungsreihe.

— 74	1,4427	1,4451	1,4489	1,4507
2	1,4432	1,4456	1,4494	1,4512
16	1,4432	1,4457	1,4494	1,4512
58	1,4431	1,4455	1,4492	1,4510

Die Fig. 6 und 7 stellen die Ergebnisse in Kurvenform dar.

f) Ergebnisse bei Moldavit von Slavitz bei Trebitsch in Mähren.

Temperatur	n für Heliumrot 667,8 μμ	n für Heliumgelb 587,6 μμ	n für Heliumgrün 501,6 μμ	n für Heliumblau 471,3 μμ
— 170°	1,4853	1,4881	1,4923	1,4945
— 74	1,4863	1,4891	1,4933	1,4954
18	1,4871	1,4898	1,4941	1,4963
170	1,4885	1,4911	1,4957	1,4979
350	1,4902	1,4929	1,4974	1,4996
500	1,4918	1,4947	1,4993	1,5018
600	1,4931	1,4959	1,5006	1,5030

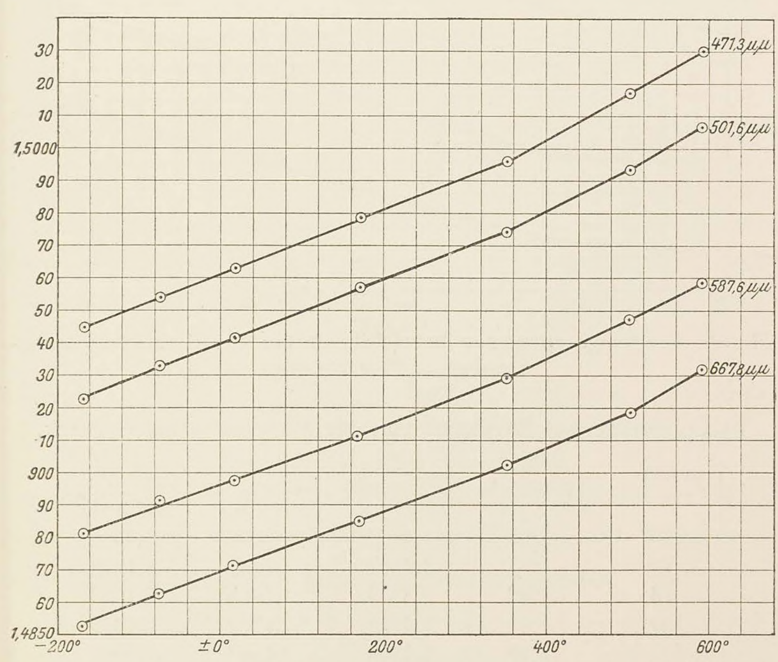


Fig. 8. Brechungsexponenten bei Moldavit von Slavitz bei Trebitsch im Temperaturintervall — 170° bis 600°.

g) Ergebnisse bei Obsidian von Lipari.

Temperatur	n für Heliumrot 667,8 μμ	n für Heliumgelb 587,6 μμ	n für Heliumgrün 501,6 μμ	n für Heliumblau 471,3 μμ
— 170°	1,4861	1,4888	1,4931	1,4952
— 74	1,4863	1,4890	1,4933	1,4955
18	1,4865	1,4892	1,4937	1,4959
170	1,4875	1,4903	1,4949	1,4971
355	1,4889	1,4918	1,4963	1,4985
500	1,4900	1,4929	1,4975	1,4997
600	1,4907	1,4937	1,4984	1,5007

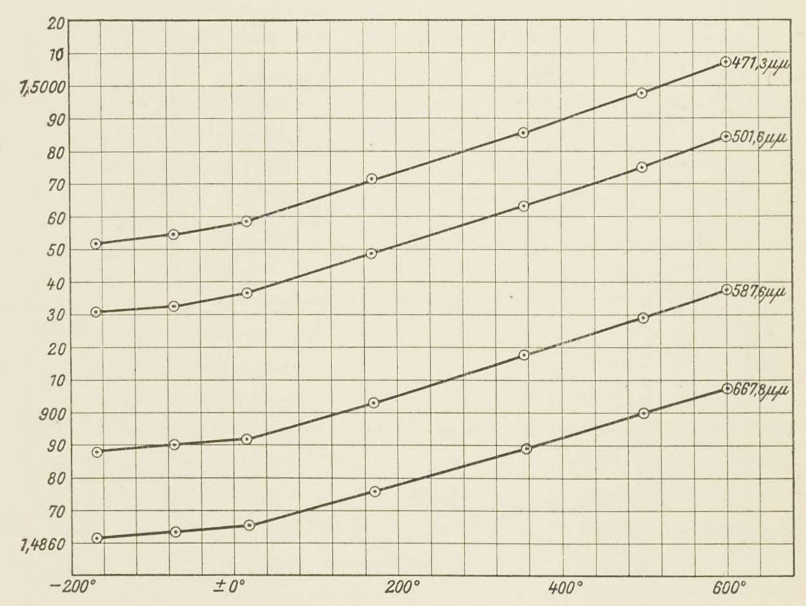


Fig. 9. Brechungsexponenten bei Obsidian von Lipari im Temperaturintervall — 170° bis 600°.

h) Ergebnisse bei Marekanit von der Marekanka bei Ochotzk.

Temperatur	n für Heliumrot 667,8 μμ	n für Heliumgelb 587,6 μμ	n für Heliumgrün 501,6 μμ	n für Heliumblau 471,3 μμ
— 170°	1,4835	1,4860	1,4902	1,4923
— 74	1,4837	1,4863	1,4906	1,4926
18	1,4842	1,4869	1,4911	1,4932
160	1,4851	1,4878	1,4922	1,4944
342	1,4865	1,4895	1,4939	1,4960
495	1,4879	1,4910	1,4955	1,4976
600	1,4891	1,4922	1,4969	1,4991

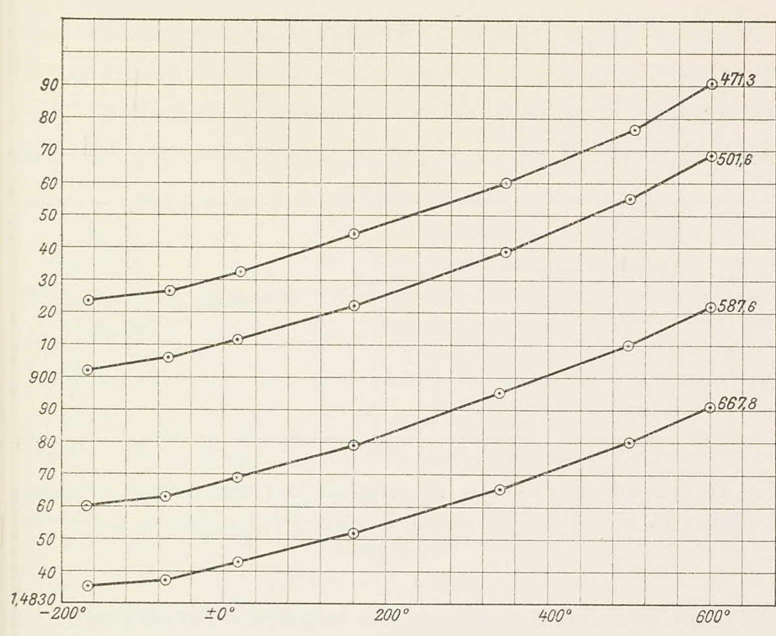


Fig. 10. Brechungsexponenten bei Marekanit von der Marekanka bei Ochotzk im Temperaturintervall — 170° bis 600°.

Bei der allgemeinen Übersicht der obigen Zahlen läßt sich zunächst eine optische Verwandtschaft der zu vergleichenden Stoffe nicht verkennen. Eine kleine Tabelle, die sich lediglich auf n für Heliumgelb (587,6 $\mu\mu$) und Zimmertemperatur beziehen möge, zeigt das ganz deutlich.

Kieselglas	Hyalit von Waltsch	Edelopal von Ungarn	Moldavit	Obsidian	Marekanit
1,4588	1,4590	1,4459	1,4898	1,4892	1,4869

Weiterhin heben sich 2 Gruppen durch jeweils größere Näherung der Werte heraus: 1. Kieselglas und die Opale und 2. die natürlichen kieselsäurereichen Gläser.

Eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Brechungsexponent wird man natürlich am ehesten innerhalb der ersten

Gruppe erwarten, in der es sich in stofflicher Hinsicht wesentlich nur um den Wechsel im Wasser- bezw. Kieselsäuregehalt handelt. Dieser Zusammenhang tritt auch deutlich in der Kurve von Fig. 11 heraus, die sich auf Gelb

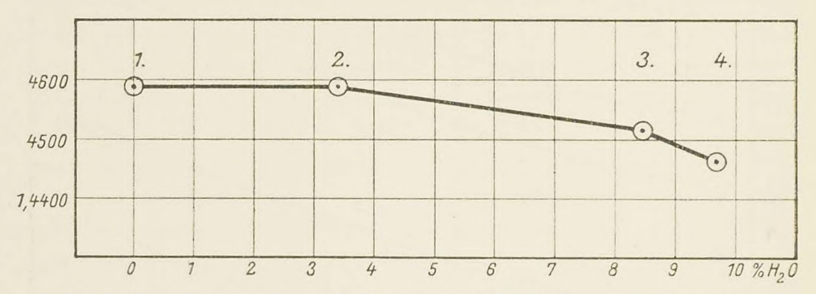


Fig. 11. Beziehung zwischen Wassergehalt und Brechung bei Opalen. 1. Kieselglas. 2. Hyalit von Waltsch. 3. Feueropal von Mexiko. 4. Edelopal von Ungarn.

587,6 $\mu\mu$ und Zimmertemperatur bezieht. Für die anderen Farben liegen die Verhältnisse entsprechend. Es ist dabei von Interesse, zu sehen, wie nahe das Kieselglas den Hyaliten steht; erst bei beträchtlichem Gehalt an H_2O erfolgt eine kräftigere Erniedrigung der Brechbarkeit. Eine weitläufige Zwischenlagerung von Wasserteilchen in der Kieselsubstanz hat also nur sehr geringen optischen Effekt. Bei größeren Konzentrationen als 5 % stellt er sich deutlich ein.

Hinsichtlich der Dispersion der Brechung liegen die Verhältnisse bei Zimmertemperatur folgendermaßen. Beim Kieselglas ist die Differenz

$$n_{440\,\mu\mu} - n_{735\,\mu\mu} = 0{,}0113; \text{ für } n_{471,3\,\mu\mu} - n_{667,8\,\mu\mu} = 0{,}0080.$$

Für die Opale von Waltsch und aus Ungarn gibt folgende Tabelle die Vermerke für die Dispersion $n_{471,3\,\mu\mu} - n_{667,8\,\mu\mu}$; es ist der entsprechende Wert für Kieselglas auch hier aufgenommen.

Dispersion	Kieselglas	Hyalit von Waltsch	Edelopal von Ungarn
$n_{471,3\,\mu\mu} - n_{667,8\,\mu\mu}$	0,0080	0,0078	0,0080

Man erkennt eine sehr große Ähnlichkeit der 3 Substanzen in der in Rede stehenden Hinsicht.

Hinsichtlich des Moldavits, Obsidians und Marekanits sind die betreffenden Zahlen:

Dispersion	Moldavit	Obsidian	Marekanit
$n_{471,3\,\mu\mu} - n_{667,8\,\mu\mu}$	0,0092	0,0094	0,0090

Man erkennt gegenüber den reinen SiO_2, H_2O-Substanzen eine ziemlich gleichmäßige Erhöhung der Dispersion.

Bei der Beurteilung der Veränderung der Brechungsexponenten beim Temperaturwechsel erkennt man, daß sich die untersuchten Substanzen nach ihrem allgemeinen Verhalten in zwei Gruppen teilen. Die eine umfaßt die wasserfreien bezw. wasserarmen Stoffe. Sie stehen mit einem ständigen Steigen der Brechung bei wachsender Temperatur im Gegensatz zum wasserreichen Opal, dessen sehr merkwürdiger optischer Typus außer beim Edelopal von Ungarn im übrigen durch qualitative Untersuchungen in der in Rede stehenden Hinsicht auch beim Edelopal von Queretaro (Mexiko) festgestellt wurde. Bei diesen wasserreichen Opalen hat die Kurve der Brechungsexponenten ein Maximum in der Nähe von 0°.

Erste Gruppe.

Beim Kieselglas steigen die Brechungsexponenten mit der Temperatur und zwar im Beobachtungsintervall von — 160° bis 1000°

für Heliumrot	667,8 $\mu\mu$	von 1,4549	auf 1,4705;	Differenz	0,0156
„ Heliumgelb	587,6	„ 1,4571	„ 1,4728;	„	0,0157
„ Heliumgrün	501,6	„ 1,4607	„ 1,4771;	„	0,0164

Das Maß des Ansteigens tritt am besten aus der Fig. 3 heraus. Die Berechnung zeigt, daß auf je 100° im Durch-

schnitt entfällt eine Steigerung von 0,0013 für Rot und Gelb, sowie von 0,0014 für Grün. Für das Intervall von — 160° bis 590° (welche Temperatur, genauer 600°, als maximale beim Moldavit, Obsidian und Marekanit genommen wurde) ergibt sich eine Steigerung

für	Heliumrot	667,8 $\mu\mu$	von	1,4549	auf	1,4638;	Differenz	0,0089
„	Heliumgelb	587,6	„	1,4571	„	1,4662;	„	0,0091
„	Heliumgrün	501,6	„	1,4607	„	1,4702;	„	0,0095
„	Heliumblau	471,3	„	1,4625	„	1,4721;	„	0,0096

Auf 100° kommt also in diesem Intervall eine Steigerung von 0,0012 für Rot und Gelb, von 0,0013 für Grün und Blau.

Beim Hyalit von Waltsch stehen folgende Zahlen zur Verfügung. Es steigt die Brechung im Intervall von 20° bis 245°:

für	Heliumrot	667,8 $\mu\mu$	von	1,4568	auf	1,4578;	Differenz	0,0010
„	Heliumgelb	587,6	„	1,4590	„	1,4606;	„	0,0016
„	Heliumgrün	501,6	„	1,4629	„	1,4644;	„	0,0015
„	Heliumblau	471,3	„	1,4646	„	1,4662;	„	0,0016

Auf 100° kommt somit im Durchschnitt eine Erhöhung von 0,0004 für Rot, für die drei anderen Farben um 0,0007. Diese Differenz wurde bei einer Kontrolle bestätigt.

Der Hyalit von Bonames bei Frankfurt zeigt folgende Umänderungen:

Intervall	Heliumgrün	Veränderung
20—225°	501,6 $\mu\mu$	1,4600 auf 1,4614; Differenz 0,0014

Für 100° macht das aus 0,0007, wie beim Hyalit von Waltsch.

Der Moldavit von Slavitz bietet in der in Rede stehenden Hinsicht das Nachstehende dar:

			Veränderung					
Intervall — 170° bis 600°	Heliumrot	667,8 $\mu\mu$	von	1,4853	auf	1,4931;	Differenz	0,0078
	Heliumgelb	587,6	„	1,4881	„	1,4959;	„	0,0078
	Heliumgrün	501,6	„	1,4923	„	1,5006;	„	0,0083
	Heliumblau	471,3	„	1,4945	„	1,5030;	„	0,0085

Somit entfällt im Durchschnitt auf je 100° eine Erhöhung von 0,0010 gleichmäßig für Rot und Gelb, von 0,0011 für Grün und Blau.

Beim Obsidian von Lipari wurde gefunden:

			Veränderung			
Intervall — 170° bis 600°	Heliumrot	667,8 $\mu\mu$	von 1,4861	auf 1,4907;	Differenz	0,0046
	Heliumgelb	587,6	„ 1,4888	„ 1,4937;	„	0,0049
	Heliumgrün	501,6	„ 1,4931	„ 1,4984;	„	0,0053
	Heliumblau	471,3	„ 1,4952	„ 1,5007;	„	0,0055

Also berechnet sich auf je 100° eine Steigerung von 0,0006 für Rot sowie für Gelb, von 0,0007 für Grün und Blau.

Der Marekanit weist nachstehende Umstände auf:

			Veränderung			
Intervall — 170° bis 600°	Heliumrot	667,8 $\mu\mu$	von 1,4835	auf 1,4891;	Differenz	0,0056
	Heliumgelb	587,6	„ 1,4860	„ 1,4922;	„	0,0062
	Heliumgrün	501,6	„ 1,4902	„ 1,4969;	„	0,0067
	Heliumblau	471,3	„ 1,4923	„ 1,4991;	„	0,0068

Hiernach kommt auf je 100° im Durchschnitt eine Erhöhung von 0,0007 für Rot, von 0,0008 für Gelb, von 0,0009 für Grün sowie für Blau.

Wie sich die Veränderung der Brechungsexponenten auf die Abschnitte in den angeführten Temperaturintervallen verteilen, läßt sich am einfachsten den Kurven entnehmen. Herausgehoben sei in der Hinsicht, daß besonders beim Obsidian die Erniedrigung der Brechung bei abnehmender Temperatur unter 0° bedeutend geringer ist als in den Stufen höherer Wärmegrade. Hinsichtlich der Veränderung der Dispersion der Brechung mit der Temperatur läßt sich im allgemeinen bekunden, daß ein Ansteigen des Wärmegrades sie etwas vergrößert. Sie beträgt zwischen Rot 667,8 $\mu\mu$ und Blau 471,3 $\mu\mu$:

beim Kieselglas	0,0076 bei —160°;	0,0080 bei 18°;	0,0083 bei 590°
„ Hyalit von Waltsch	0,0078 „ 20;	0,0081 „ 125;	0,0084 „ 245
„ Moldavit	0,0092 „ —170;	0,0092 „ 18;	0,0099 „ 600
„ Liparit	0,0091 „ —170;	0,0094 „ 18;	0,0100 „ 600
„ Marekanit	0,0088 „ —170;	0,0090 „ 18;	0,0100 „ 600

Zweite Gruppe.

Der Edelopal von Ungarn zeigt, wie die Kurven Fig. 6 u. 7 anschaulich vorführten, ein sehr eigenartiges Verhalten. Von den tiefen Temperaturen aus gerechnet, macht sich zunächst ein Ansteigen der Brechungsexponenten mit der Erhöhung des Wärmegrades geltend, dann ein Abfallen. Dies besondere Verhalten wurde durch eingehende Untersuchung mehrerer Prismen sichergestellt, und auch durch Zwischenschaltungen einer Temperatur von 2⁰ gekennzeichnet. So stellt sich denn für dieses Material die Veränderung der Brechung wie folgt dar. Es zeigt sich im Intervall von —74⁰ bis 2⁰ für alle Farben ein Ansteigen um 0,0005, darauf ein horizontaler Verlauf der Brechungskurve in der Strecke von 2⁰ bis 16⁰ und ein Abfallen um etwa 0,0002 für den Verlauf der Kurve zwischen 16 und 58⁰, wo der Wasserverlust die Beobachtung beschloß. Der Verlauf der Kurve ist unsymmetrisch. Die Dispersion der Brechung bleibt bei diesem Vorgange so gut wie konstant, nämlich etwa 0,0080. Dies Verhalten des wasserreichen Edelopales von Ungarn verdient in nähere Überlegung gezogen zu werden. Das beobachtete Maximum der Brechung in der Nähe von 0⁰ ist von Interesse im Hinblick darauf, daß beim rechten Endgliede der Reihe $Si O_2 \ldots . H_2 O$ sich eine solche Abnormität gleichfalls findet. Bekanntermaßen besitzt das Wasser bei + 4⁰ ein Dichtemaximum, und PULFRICH hat

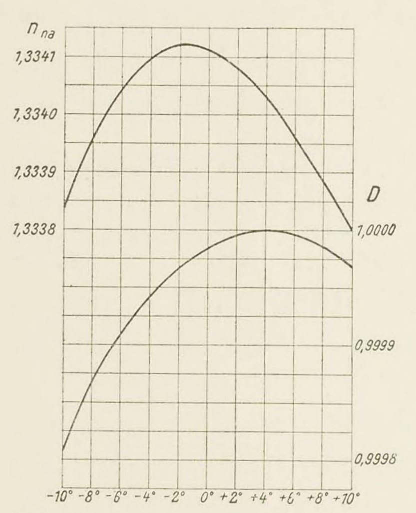


Fig. 12. Brechung und Dichte des Wassers im Intervall — 10⁰ bis + 10⁰.

durch sehr genaue Versuche nachgewiesen, daß auch bezüglich der Brechbarkeit des Wassers ein solches Maximum mit unsymmetrischem Kurvenverlauf besteht. Er fand es bei — 1,5°. Die nach seinen Zahlen gezeichnete Fig. 12 gibt darüber Aufschluß.

Es scheint also, daß diese bedeutsame Abnormität des Wassers sich auch in den kolloidalen Materialien $Si\,O_2$, $xH_2\,O$ bekundet, wenn der Wassergehalt ein erheblicher ist. Das in Rede stehende Maximum wird beim anhydrischen Kieselglas nicht beobachtet; es trat auch beim Hyalit von Waltsch mit 3,4 % $H_2\,O$ und dem von Bonames bei Frankfurt mit einem Wassergehalt von 4,84 % noch nicht in Erscheinung. Der Edelopal von Ungarn mit 9,73 $H_2\,O$ zeigt die Erscheinung aber sehr deutlich. Eine Unregelmäßigkeit etwa zufolge von Spannung ist ausgeschlossen, da gerade dies Material sich durchaus einwandfrei verhielt.

Im Sinne dieser Auffassung der Verhältnisse stellt sich der wasserreiche Opal von Ungarn als ein besonders interessantes Material dar, insofern hier der Einfluß des in kolloidaler Beimischung befindlichen Wassers mit besonderer Deutlichkeit sich hervorhebt und die Unterkühlung dieses Wassers bis Hunderte von Graden unter 0° verfolgt werden kann. Ein Ausfrieren beim Abkühlen des Opals tritt nicht ein. Er bleibt selbst in flüssiger Luft klar und bietet bei — 180° nach wie vor sehr scharfe Bilder im durchfallenden Lichte. Man muß also annehmen, daß die ja immerhin in der Opalmaterie sehr weitläufig verteilten Wasserteilchen sich nicht zu Eis zusammenfügen, vielmehr als amorphe Teilchen sich stark unterkühlen. Im gleichsinnigen Effekt von $Si\,O_2$ und $H_2\,O$ steigt die Brechbarkeit beim Erwärmen von tiefen Temperaturen an, erreicht ein M a x i m u m w i e b e i m W a s s e r und von hier aus tritt der vorherrschende optische Einfluß dieses Stoffes in der Erniedrigung der Brechbarkeit heraus.

2. Über baueritisches Kieselgel.

Wie bekannt, lassen sich aus mancherlei Silikaten, so aus Zeolithen, aus Olivin, Nephelin sowie dunklen Glimmern durch Behandeln mit Säuren die basischen Bestandteile entfernen, so daß Kieseldioxyd und zwar als Hydrogel zurückbleibt. Das Produkt ist bei der Einwirkung von Salzsäure auf Natrolith, Olivin, Nephelin, wie bekannt, von gallertiger Art, in anderen Fällen, so bei Heulandit oder Biotit aber in sich so gut gefestigt, daß eine förmliche Pseudomorphose des Gels nach dem Ausgangsmaterial vorliegt. Wie zu erwarten, gibt es auch Übergänge in der Hinsicht, bei denen das entstandene Kieselgel nur locker zusammenhält. Das ist z. B. bei Chabasit und Phillipsit der Fall.

In der Natur beobachtet man bei dunklen Glimmern sehr häufig einen Vorgang, der im obigen Sinne verläuft, wenn er auch bislang nicht bis zum Endziel vorgedrungen beobachtet wird. Es ist das die sehr verbreitete Glimmerbleichung, die ich zu Ehren von M. Bauer Baueritisierung genannt habe im Gedenken an die bedeutsamen Untersuchungen unseres Jubilars über die Glimmer und in Ansehung des Umstandes, daß im Kieselhydrogel $Si\,O_2, xH_2\,O$ ein chemisches Seitenstück zum Aluminiumoxydhydrogel $Al_2\,O_3, xH_2\,O$ des Laterits vorliegt, dessen Erforschung ein besonders großes Verdienst von Professor M. Bauer ist.

Wie schon der Augenschein lehrt, handelt es sich bei der Baueritisierung um die Entfernung von Eisen. Die Untersuchungen von Zschimmer haben erwiesen, daß aber auch andere basische Stoffe aus dem Kristallgebäude hinausgehen. Die bekannte Optik in Bleichung begriffener Glimmer zeigt, daß der kristalline Charakter der Substanz gewahrt bleibt; es handelt sich um einen kristallographisch-chemischen

Abbau im Sinne des Verfassers, d. h. um chemische Eingriffe ohne Einsturz des Kristallgebäudes. In der Hinsicht ist die Baueritisierung mit der Chloritisierung dunkler Glimmer verwandt. Auch bei dieser behält das Material seine kristalline Art mit dem allgemeinen Charakter des Ausgangsmaterials. Im Falle künstlicher Bleichung dunkler Glimmer mittels Salzsäure oder Schwefelsäure gelangt man zum Endgliede SiO_2, xH_2O der Baueritreihe. Es stellt eine weiße, wie Naphthalin seidig glänzende, auf dünnen Blättchen und an Spaltrissen irisierende Pseudomorphose nach Biotit dar, dessen leichte Teilbarkeit und allgemeinen optischen Charakter sie bewahrt hat. Die negative (in einem Falle positiv befundene) Doppelbrechung ist indes weit schwächer als beim Ausgangsmaterial.

Der Wassergehalt des lufttrockenen Stoffes beträgt etwa 12 %; er hängt von der Temperatur ab, mit deren Höhe wechselnd sich jeweils Gleichgewichte einstellen, ähnlich wie man es bei Zeolithen findet. Durch Glühen kann man den Gehalt von H_2O auf Null reduzieren, ohne daß der allgemeine optische Charakter sich ändert. Die Doppelbrechung wird etwas verstärkt.

Mit dem in Rede stehenden Endprodukt der Baueritreihe läßt sich, wie hier weiter berichtet werden soll, ein merkwürdiger Versuch anstellen. Legt man nämlich das lufttrockene Baueritkieselgel in Wasser, so quillt es sofort in Richtung der Blättchennormale (senkrecht dazu nicht merklich) um etwa 50 % auf und behält zwar auch in dieser volumgrößeren Form noch seinen Zusammenhalt, zeigt aber nun in keiner Richtung mehr Doppelbrechung. Läßt man die Blättchen an der Luft liegen, so kehren sie in ihren früheren optisch wirksamen Zustand zurück, beim Befeuchten mit Wasser werden sie wieder isotrop und so kann man beliebig oft ihren Zustand wechseln lassen.

Statt Wasser läßt sich auch Benzin mit nämlichem Effekt benutzen.

Diese merkwürdige Erscheinung dürfte folgende Deutung zulassen. Man hat es in dem lufttrockenen Abbauprodukt des Biotits mit einem gegenüber dem Ausgangsmaterial molekular bereits stark gelockerten Körper zu tun, denn aus dem komplizierten Bau der dunklen Glimmer $(K, H)_3 Al_3 Si_3 O_{12} + x(Mg, Fe)_2 Si O_4$, in dem auch noch Eisen das Aluminium isomorph vertritt und neben Kalium Natrium vorkommt, ist durch die energisch wirkende Salzsäure im Gegensatz zu den sanfter angreifenden Bleichungsagentien in der Natur alles Basische ausgelaugt, derart, daß nur $Si O_2, xH_2 O$ in Form des früheren Glimmers vorliegt. Diese Lockerung des Gefüges macht sich in veränderter Optik des Materials geltend, ohne daß die allgemeinen Verhältnisse in der Hinsicht von denen des Biotits abweichen. Die optische Wirksamkeit ist aber wesentlich geschwächt.

Man wird sich zur Erklärung dieser Umstände wohl die erläuternde Vorstellung machen können, daß jedes Teilchen eines Körpers in optischer Beziehung gewissermaßen von einer nach außen abklingenden Interessensphäre umgeben ist und daß die Art und das Zusammenwirken der regelmäßig gruppierten Teile die jeweils vorliegende Doppelbrechung zuwege bringt; so denn auch bei dem Kieselbau. Wird das Aggregat der regelmäßig gestellten Teilchen durch Quellung geweitet, und damit ihre wohl schon in lufttrockenem Zustande des sehr lockeren Baues nur wenig eingeschränkte Beweglichkeit erhöht, so wird der optische Effekt entsprechend geschwächt, und schließlich unmerklich. Rücken die Teilchen durch Schrumpfen einander wieder näher und näher, so daß sie sich gegenseitig wieder in festere Stellung bannen, so macht sich der regelmäßige optische Effekt wieder geltend.

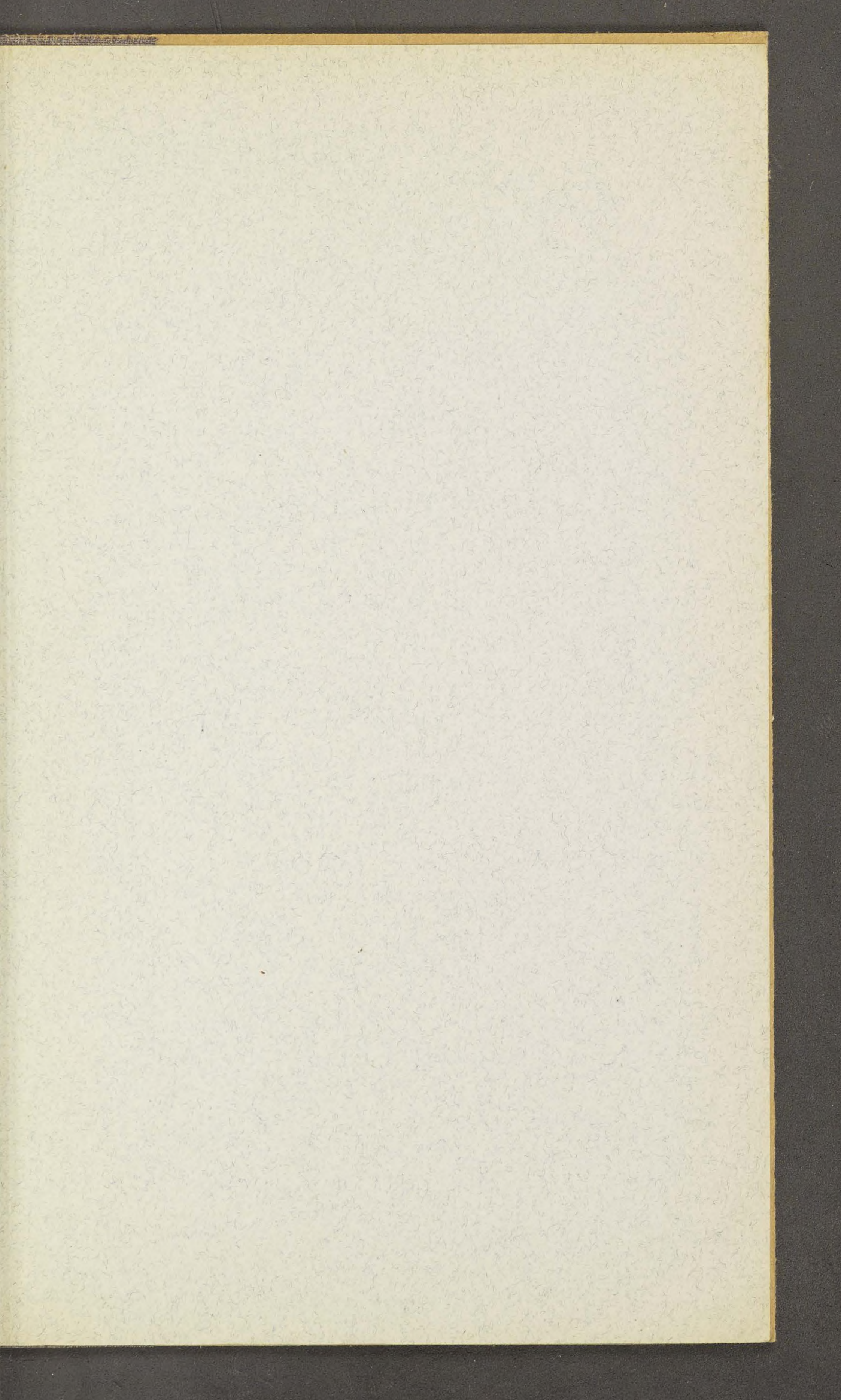
Eine andere Erklärung der in Rede stehenden Verhältnisse könnte darin gesehen werden, daß die Doppelbrechung des im Abbau begriffenen Biotits Spannungseffekt sei, und das Verschwinden der optischen Wirksamkeit beim Endbauerit zufolge Quellens einen Ausgleich der Spannung vorstelle. Indes spricht manches gegen eine solche Erklärung, so schon das Vergleichsbeispiel des Chlorits als eines gleichfalls im Abbau befindlichen Biotits. Man wird die optische Art der aus Biotit entstandenen Chloritpseudomorphose wohl kaum für Spannungseffekt halten. Auch bei den in natürlicher Bleichung befindlichen dunklen Glimmern wird man diesen Schluß nicht machen wollen, zumal es nicht möglich sein würde, anzugeben, wo in der Reihe vom Biotit zu den mehr und mehr gebleichten Glimmern die gewöhnliche Doppelbrechung aufhören und Spannungsdoppelbrechung anfangen soll. Auch die lufttrockene oder geglühte feste Kieselsäure-Pseudomorphose schließlich, die man durch künstliche Bleichung aus Biotit erhält, erweckt nicht den Eindruck sekundärer Doppelbrechung. Es fehlen z. B. alle Anzeichen des Einflusses der randlichen Begrenzung der Blättchen. Jedes von ihnen verhält sich konoskopisch und orthoskopisch, auch bei der Betrachtung im Drehapparat, wie ein Kristallindividuum, und zwar nach Art der Glimmer.

Zwecks Entscheidung, ob amorphe oder kristalline Art im vorliegenden Falle anzunehmen ist, könnte man den Laue-Effekt heranziehen. Die Punktdiagramme, welche man mittels Röntgenstrahlen, die Kristallplatten durchlaufen haben, erhält, sind Anzeichen und Sinnbilder des kristallinen Gefüges der betreffenden Stoffe. Indes ist zu bedenken, daß ein Ausbleiben des Laue-Effektes nicht gleichbedeutend ist mit dem Fehlen von Kristallstruktur. Die Fähigkeit, beim Auftreffen von Röntgenlicht Sekundär-

strahlen auszusenden, deren Interferenz beobachtet wird, kommt den wechselnden Stoffen in verschieden starkem Maße zu und des weiteren hängt der Effekt offenbar sehr wesentlich mit ab von dem Grade der Beweglichkeit, welche man den kleinsten Teilen zuschreiben muß. Während das Steinsalz bei gewöhnlicher Temperatur ein ausgezeichnetes Diagramm liefert, versagt es in der Hinsicht nach LAUE gänzlich, wenn das Mineral auf einige hundert Grad erwärmt ist, obwohl man ihm doch auch dann ein kristallines Gefüge zuschreiben muß. Die Beweglichkeit seiner Teilchen ist dann zu groß, als daß eine regelmäßige Interferenzerscheinung zustande kommen könnte.

In dem Sinne wichtig ist es, daß baueritisches Kieselgel schon bei gewöhnlicher Temperatur keinen Laue-Effekt zeigt. Es läßt sich das im Verfolg obiger Überlegung erklären durch die Annahme, daß bei diesem strukturell außerordentlich gelockerten Material die Bewegungsfreiheit der Teilchen auch in niederen Wärmegraden bereits eine so hohe ist, daß ein Laue-Diagramm sich ebensowenig ergibt wie bei einem Steinsalz, dessen Teilchen zufolge hoher Wärme in starker Bewegung sind.

Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie.



Druck von Carl Grüninger, Stuttgart



